



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 507**

51 Int. Cl.:
A01N 43/32 (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03763665 .1**
96 Fecha de presentación : **30.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1524903**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2005**

54 Título: **Mezclas fungicidas a base de diatianona.**

30 Prioridad: **17.07.2002 DE 102 32 484**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Ammermann, Eberhard;**
Stierl, Reinhard;
Schöfl, Ulrich;
Schelberger, Klaus;
Scherer, Maria;
Henningesen, Michael y
Gold, Randall, Even

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 507 T3

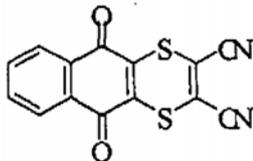
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Mezclas fungicidas a base de ditianona

La presente invención se refiere a mezclas fungicidas que contienen

A) el compuesto de la fórmula I,

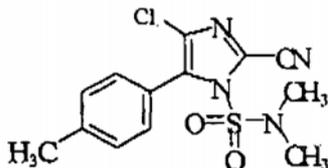


I

5

y

B) el derivado de imidazol de la fórmula IIa,



IIa

en una cantidad eficaz de manera sinérgica.

- 10 La invención se refiere además a un procedimiento para el combate de hongos nocivos con mezclas de compuestos I y IIa, y al empleo del compuesto I y del compuesto IIa para la obtención de tales mezclas.

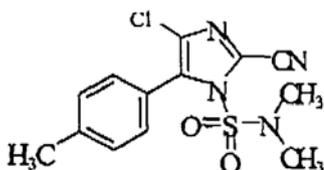
Con respecto a una reducción de las cantidades de aplicación y a una ampliación del espectro de acción de los compuestos conocidos, la presente invención tomaba como base mezclas que presentan una acción mejorada contra hongos nocivos con cantidad total reducida en productos activos dispersados (mezclas sinérgicas).

- 15 Correspondientemente se encontró la mezcla definida al inicio. Además se descubrió que, con aplicación simultánea común o separada de los compuestos I y IIa, o con aplicación de compuestos I y IIa sucesivamente, se puede combatir los hongos nocivos mejor que con los compuestos aislados.

El compuesto de la fórmula I (nombre común: ditianona), así como procedimientos para su obtención, se describen en la GB-A 857 383.

- 20 Del mismo modo son conocidos por la literatura derivados de imidazol, su obtención y su acción contra hongos nocivos (EP-A 298 196, WO-A 97/06171).

El compuesto de la fórmula IIa (nombre común: ciazofamida) es conocido por la EP-A 298 196.



IIa

Por la EP-A 0 630 570 son conocidas mezclas con otros derivados de imidazol.

En la puesta a disposición de mezclas se emplean preferentemente los productos activos I y IIa puros, a los que, en caso necesario, se puede añadir otros productos activos contra hongos nocivos, u otros parásitos, como insectos, arácnidos o nemátodos, o también productos activos herbicidas o reguladores de crecimiento, o agentes fertilizantes.

5 Habitualmente se aplican mezclas de compuesto I con un derivado de imidazol IIa.

Las mezclas de compuestos I y IIa, o bien el empleo simultáneo común o separado de los compuestos I y IIa se distinguen por una acción extraordinaria contra un ancho espectro de hongos fitopatógenos, en especial de la clase de ascomicetes, deuteromicetes, oomicetes y basidiomicetes.

10 Tienen un significado especial para el combate de una pluralidad de hongos en diversas plantas de cultivo, como algodón, hortalizas (por ejemplo pepinos, habas y cucurbitáceas), café, plantas frutales, soja, vid, trigo, plantas ornamentales, y una pluralidad de semillas.

15 En especial son apropiados para el combate de los siguientes hongos fitopatógenos: Erysiphe cichoracearum y Spaerotheca fuliginea en cucurbitáceas, Podosphaera leucotricha en manzanas, Uncinula necator en vid, tipos de Ustilago en cereales y caña de azúcar, Venturia inaequalis (roña) en manzanas, Botrytis cinerea (moho gris) en fresas, verduras, plantas ornamentales y vid, Cercospora arachidicola en cacahuetes, Phytophthora infestans en patatas y tomates, tipos de Pseudoperonospora en cucurbitáceas y lúpulo, Plasmopara viticola en vid, tipos de alternaria en verduras y frutas, así como tipos de Fusarium y Verticillium.

20 Los compuestos I y IIa se pueden aplicar de manera simultánea, y precisamente de manera conjunta o por separado, o sucesivamente, no teniendo generalmente repercusión el orden sobre el éxito del tratamiento en el caso de aplicación separada.

Los compuestos I y IIa se aplican habitualmente en una proporción ponderal de 100 : 1 a 1 : 10, preferentemente 10 : 1 a 1 : 1, en especial 5 : 1 a 1 : 1.

25 Las cantidades de aplicación para los compuestos I se sitúan generalmente en 5 a 2000 g/ha, preferentemente 10 a 1000 g/ha, en especial 50 a 750 kg/ha, y para el compuesto IIa en 5 g/ha a 500 g/ha, preferentemente 50 a 500 g/ha, en especial 50 a 200 g/ha.

En el tratamiento de semillas se emplean en general cantidades de aplicación de mezcla de 0,001 a 100 g/kg de semillas, preferentemente 0,01 a 0,50 g/kg, en especial 0,01 a 0,1 g/kg.

30 En tanto se deban combatir hongos nocivos patógenos para plantas, la aplicación separada o conjunta de compuestos I y IIa, o de mezclas de compuestos I y IIa, se efectúa mediante pulverizado o espolvoreo de semillas, plantas, o suelos, antes o después del sembrado de las plantas, o antes o después del crecimiento de las plantas. Son ejemplos de formulaciones:

1. Productos para la dilución en agua.

A) Concentrados hidrosolubles (SL)

35 Se disuelven 10 partes en peso de productos activos en agua, o en un disolvente hidrosoluble. Alternativamente se añaden agentes humectantes u otros agentes auxiliares. En la dilución en agua se disuelve el producto activo.

B) Concentrados dispersables (DC)

Se disuelven 20 partes en peso de productos activos en ciclohexanona bajo adición de un agente dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. En el caso de dilución en agua se produce una dispersión.

C) Concentrados emulsionables (EC)

40 Se disuelven 15 partes en peso de productos activos en xileno bajo adición de dodecilsulfonato de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 %). En el caso de dilución en agua se produce una emulsión.

D) Emulsiones (EW, EO)

Se disuelven 40 partes en peso de productos activos en xileno bajo adición de dodecilsulfonato de Ca y etoxilato de aceite de ricino (respectivamente 5 %). Esta mezcla se introduce en agua por medio de una máquina

emulsionante (Ultraturax), y se convierte en una emulsión homogénea. En el caso de dilución en agua se produce una emulsión.

E) Suspensiones (SC, OD)

5 Se desmenuzan 20 partes en peso de productos activos bajo adición de agentes dispersantes y humectantes y agua, o un disolvente orgánico, en un molino de bolas con mecanismo agitador para dar una suspensión fina de productos activos. En el caso de dilución en agua se produce una suspensión estable de producto activo.

F) Granulados dispersables en agua e hidrosolubles (WG, SG)

10 Se molturan finamente 50 partes en peso de productos activos bajo adición de agentes dispersantes y humectantes, y se obtienen como granulados dispersables en agua o hidrosolubles por medio de aparatos técnicos (por ejemplo extrusión, torre de pulverizado, lecho fluidizado). En el caso de dilución en agua se produce una dispersión o disolución estable de producto activo.

G) Polvos dispersables en agua e hidrosolubles (WP, SP)

15 Se molturan 75 partes en peso de productos activos bajo adición de agentes dispersantes y humectantes, así como gel de ácido silícico, en un molino rotor-estrator. En el caso de dilución en agua se produce una dispersión o disolución estable de producto activo.

2. Productos para la aplicación directa.

H) Polvos (DP)

Se molturan finamente 5 partes en peso de productos activos, y se mezclan íntimamente con un 95 % de caolín finamente dividido. De este modo se obtiene un agente de espolvoreo.

20 I) Granulados (GR, FG, GG, MG)

Se molturan finamente 0,5 partes en peso de productos activos, y se unen con un 95,5 % de sustancia soporte. En este caso, los procedimientos de uso común son la extrusión, el secado por pulverizado o el lecho fluidizado. De este modo se obtiene un granulado para la aplicación directa.

J) Disoluciones ULV (UL)

25 Se disuelven 10 partes en peso de productos activos en un disolvente orgánico, por ejemplo xileno. De este modo se obtiene un producto para la aplicación directa.

30 Se pueden emplear los productos activos como tales, en forma de sus formulaciones, o las formas de aplicación ya preparadas, por ejemplo en forma de disoluciones pulverizables directamente, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones oleaginosas, pastas, agentes de espolvoreo, agentes de dispersión, granulados, mediante pulverizado, nebulizado, espolvoreo, dispersión o riego. Las formas de aplicación se ajustan completamente a los fines de empleo; en cualquier caso, éstas debían garantizar una distribución lo más fina posible de los productos activos según la invención.

35 Se pueden preparar formas de aplicación a partir de concentrados en emulsión, pastas o polvos humectables (polvo humectable para aspersión, dispersiones oleaginosas), mediante adición de agua. Para la obtención de emulsiones, pastas o dispersiones oleaginosas se pueden homogeneizar en agua las sustancias como tales, o disueltas en un aceite o disolvente, por medio de agentes humectantes, adherentes, dispersantes o emulsionantes. Pero también se pueden obtener concentrados constituidos por sustancia activa, agente humectante, adherente, dispersante o emulsionante, y eventualmente disolvente o aceite, que son apropiados para la dilución con agua.

40 Las concentraciones de producto activo en los preparados listos para aplicación se pueden variar en mayores intervalos. Estas se sitúan en general entre un 0,0001 y un 10 %, preferentemente entre un 0,01 y un 1 %.

También se pueden emplear los productos activos con buen resultado en el procedimiento de Ultra-Low-Volume (ULV), siendo posible distribuir formulaciones con más de un 95 % en peso de producto activo, o incluso el producto activo sin adiciones.

45 A los productos activos se pueden añadir aceites de diversos tipos, agentes humectantes, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, otros agentes pesticidas, bactericidas, en caso dado también justo inmediatamente antes de la aplicación

(mezcla de tanque). Se pueden añadir estos agentes a los agentes según la invención en proporción ponderal 1:10 a 10:1.

La acción fungicida del compuesto y de las mezclas se puede mostrar mediante los siguientes ensayos:

- 5 Los productos activos se elaboraron por separado o conjuntamente como una disolución madre con un 0,25 % en peso de producto activo en acetona o DMSO. A esta disolución se añadió un 1 % en peso de emulsionante Uniperol® EL (agente humectante con acción emulsionante y dispersante a base de alquilfenoles etoxilados), y se diluyó con agua correspondientemente a la concentración deseada.

Ejemplo de aplicación 1 – eficacia contra mildú del tomate causado por *Phytophthora infestans*

- 10 Se pulverizaron hasta goteo hojas de plantas cultivadas en maceta de la especie "Große Fleischtomate St. Pierre" con una suspensión acuosa en la concentración de producto activo indicada a continuación. Al día siguiente se infectaron las hojas con una suspensión acuosa fría de zoósporas de *Phytophthora infestans* con una densidad de $0,25 \times 10^6$ esporas/ml. A continuación se colocaron las plantas en una cámara saturada de vapor de agua a temperaturas entre 18 y 20°C. Después de 6 días, el mildú en las plantas de control no tratadas, pero infectadas, se había desarrollado en tal medida que el ataque se pudo determinar visualmente en %.

- 15 La valoración se efectuó por medio de determinación de las superficies de hojas atacadas en porcentaje. Estos valores porcentuales se convirtieron en grados de acción.

El grado de acción (W) se calcula según la fórmula de Abbot como sigue:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- 20 α corresponde al ataque fúngico de las plantas tratadas en %, y
 β corresponde al ataque fúngico de las plantas (de control) no tratadas en %.

En el caso de un grado de acción de 0, el ataque de las plantas tratadas corresponde al de plantas de control no tratadas; en el caso de un grado de acción de 100, las plantas tratadas no presentan ningún ataque.

Los grados de acción a esperar de las mezclas de productos activos se determinan según la fórmula de Colby [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22, 1967]), y se compararon con los grados de acción observados.

- 25 Fórmula de Colby:

$$E = x + y + z - x \cdot y \cdot z/100$$

- E grado de acción a esperar, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo de la mezcla constituida por los productos activos A, B y C en las concentraciones a, b y c,
 30 x el grado de acción, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo del producto activo A en la concentración a,
 y el grado de acción, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo del producto activo B en la concentración b,
 z el grado de acción, expresado en % de control no tratado, en el caso de empleo del producto activo C en la concentración c.

Tabla A – productos activos aislados

Ej.	Producto activo	Concentración de producto activo en el caldo de pulverizado [ppm]	Grado de acción en % de control no tratado
1	Control (no tratado)	(90 % de ataque)	0
2	I (ditianona)	1,5	0
		7,5	0
		3,73	0
3	IIa (ciazofamida)	6	89
		3	78
		1,5	67
		0,75	56
		0,375	44

Tabla B – combinaciones según la invención

Ej.	Concentración de mezcla de productos activos Proporción de mezcla	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
5	I+IIa	99	67
	15+1,5 ppm		
	10:1		
6	I+IIa	83	56
	7,5+0,75 ppm		
	10:1		
7	I+IIa	67	44
	3,75+0,375 ppm		
	10:1		
8	I+IIa	100	78
	3,75+3 ppm		
	1,25:1		
9	I+IIa	100	89
	3,75+6 ppm		

	1:1,6		
*) grado de acción calculado según la fórmula de Colby			

Ejemplo de aplicación 2 – eficacia contra peronospora de vid causada por *Plasmopara viticola*

5 Se pulverizaron hasta goteo hojas de plantas cultivadas en maceta de la especie "Müller-Thurgau" con una suspensión acuosa en la concentración de producto activo indicada a continuación. Para poder valorar la acción permanente de las sustancias, las plantas se colocaron durante 3 días en invernadero tras el secado de la capa de pulverizado. Solo después se inocularon las hojas con una suspensión acuosa de zoósporas de *Plasmopara viticola*. Después se colocaron las vides en primer lugar durante 48 horas en una cámara saturada de vapor de agua a 24°C, y a continuación durante 5 días en invernadero a temperaturas entre 20 y 30°C. Tras este tiempo, las plantas se colocaron durante 16 horas en una cámara húmeda para la aceleración de la rotura del soporte de esporangios. 10 Después se determinó visualmente la medida del desarrollo de ataque sobre los reversos de hojas.

Tabla C – productos activos aislados

Ej.	Producto activo	Concentración de producto activo en el caldo de pulverizado [ppm]	Grado de acción en % de control no tratado
15	Control (no tratado)	(96 % de ataque)	0
16	I (ditianona)	7,5	58
		3,73	48
17	IIa (ciazofamida)	6	16
		3	16
		0,75	16
		0,375	6

Tabla D – combinaciones según la invención

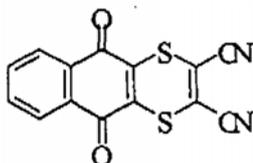
Ej.	Concentración de mezcla de productos activos Proporción de mezcla	Grado de acción observado	Grado de acción calculado*)
19	I+IIa	79	65
	7,5+0,75 ppm		
	10:1		
20	I+IIa	69	51
	3,75+0,375 ppm		
	10:1		
21	I+IIa	69	56
	3,75+3 ppm		

	1,25:1		
22	I+IIa 3,75+6 ppm 1:1,6	74	56
*) grado de acción calculado según la fórmula de Colby. De los resultados de los ensayos se desprende que el grado de acción observado en todas las proporciones de mezcla es más elevado que el calculado previamente según la fórmula de Colby.			

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla fungicida que contiene

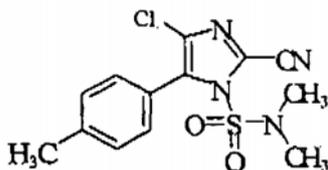
A) el compuesto de la fórmula I,



I

5 y

B) el derivado de imidazol de la fórmula IIa,



IIa

en una cantidad eficaz de manera sinérgica.

10 2.- Mezclas fungicidas según la reivindicación 1, caracterizada porque la proporción ponderal de compuesto I respecto a compuesto IIa es 100 : 1 a 1 : 10.

3.- Agente fungicida que contiene una sustancia soporte sólida o líquida y una mezcla según la reivindicación 1.

4.- Procedimiento para el combate de hongos nocivos, caracterizado porque se trata los hongos nocivos, su espacio vital, o las plantas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos con el compuesto de la fórmula I y el derivado de imidazol de la fórmula IIa según la reivindicación 1.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los hongos nocivos, su espacio vital, o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos se tratan con 5 a 2000 g/ha de compuesto I según la reivindicación 1.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los hongos nocivos, su espacio vital, o las plantas, semillas, suelos, superficies, materiales o espacios a preservar de los mismos se tratan con 5 a 500 g/ha de compuesto IIa según la reivindicación 1.